

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-103972

(43)Date of publication of application : 11.04.2000

(51)Int.Cl.

C08L101/16

C08K 5/01

C08K 5/51

C08L 25/04

C08L 67/00

C08L 77/00

(21)Application number : 11-211756

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 27.07.1999

(72)Inventor : MATSUMOTO HIDEKI  
SHIKAMATA AKINORI  
YAMAUCHI KOJI

(30)Priority

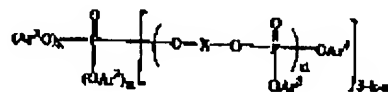
Priority number : 10214505 Priority date : 29.07.1998 Priority country : JP

(54) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION AND MOLDING PRODUCT COMPRISING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of providing high flame retardance, developing excellent mechanical characteristics, impact resistance, fluidity, or the like, by a mixing a thermoplastic resin with an aromatic phosphate and a specific phosphorus compound.

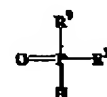
SOLUTION: This composition comprises (A) 100 pts.wt. of a thermoplastic resin (preferably a polystyrene-based resin, a modified polyphenylene oxide resin, a polyester resin, or the like), (B) 1-30 pts.wt. of an aromatic phosphate of formula I [X is a group of formula II (R1 to R4 are each H or a 1-5C alkyl) or the like; Ar1 to Ar4 are each phenyl or the like; (k) and (m) are each 0-2 and k+n is 0-2] and (C) 0.1-5 wt.% of a phosphorus compound of formula III (R9 to R10 are each an alkyl, an aryl, an alkoxy or the like) (preferably, a phosphorus compound of formula IV). Preferably, the composition is further mixed with a radical generator and a phenol-based resin. Consequently, a molding product of an arbitrary shape having excellent flame retardance, mechanical characteristics, heat resistance, moldability, processability, or the like, can be provided.



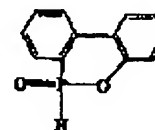
I



II



III



IV

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-103972

(P2000-103972A)

(43) 公開日 平成12年4月11日 (2000.4.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	メモコード (参考)
C 0 8 L 101/16		C 0 8 L 101/00	
C 0 8 K 5/01		C 0 8 K 5/01	
5/51		5/51	
C 0 8 L 25/04		C 0 8 L 25/04	
67/00		67/00	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-211756	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成11年7月27日 (1999.7.27)	(72) 発明者	松本 英樹 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
(31) 優先権主張番号	特願平10-214505	(72) 発明者	廣又 昭紀 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
(32) 優先日	平成10年7月29日 (1998.7.29)	(72) 発明者	山内 幸二 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物およびそれからなる成形品

(57) 【要約】

【課題】熱可塑性樹脂の機械的特性を損なうことなく、優れた難燃性、滞留安定性を有する熱可塑性樹脂を得る。

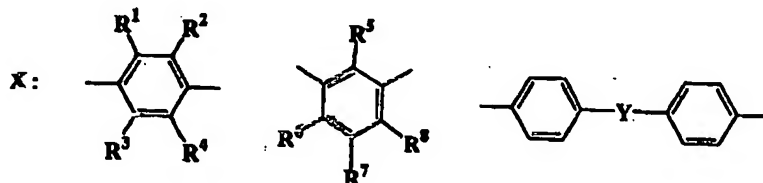
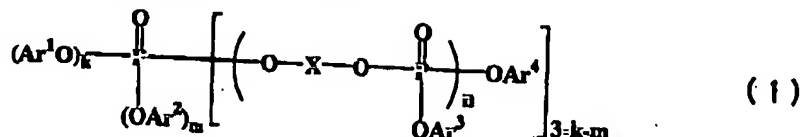
【解決手段】熱可塑性樹脂に対して、特定の芳香族ホスフェートおよびP-H結合を有する燐化合物を含有せしめてなる難燃性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)熱可塑性樹脂100重量部に対して、(B)下記一般式(1)で表される芳香族ホスフェート1～30重量部、(C)下記一般式(2)で表され

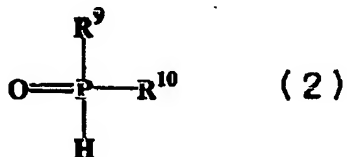
る燐化合物0.1重量部以上5重量部未満を含有せしめてなる難燃性樹脂組成物。

## 【化1】



(上記式中、 $R^1 \sim R^8$ は、同一または相異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。また $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 、 $Ar^4$ は同一または相異なるフェニル基あるいはハロゲンを含む有機残基で置換されたフェニル基を表す。また、Yは直接結合、O、S、 $SO_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 $CH_2$ 、 $CHPh$ を表し、Phはフェニル基を表す。またnは0以上の整数である。またk、mはそれぞれ0以上2以下の整数であり、かつk+mは0以上2以下の整数である。)

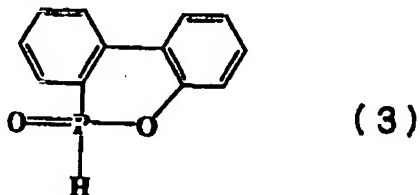
## 【化2】



( $R^9$ 、 $R^{10}$ はアルキル基、アリール基、アルコキシ基およびアリロキシ基から選ばれた同種または異種の基であり、 $R^9$ 、 $R^{10}$ は互いに環を形成していてもよい。)

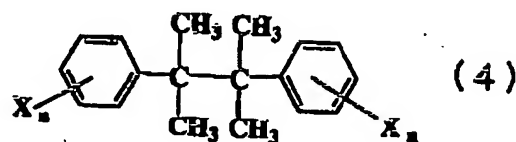
【請求項2】(C)燐化合物が下記一般式(3)である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

## 【化3】



【請求項3】(A)熱可塑性樹脂100重量部に対して、(D)下記一般式(4)で表されるラジカル発生剤0.01～3重量部をさらに配合してなる請求項1または2に記載の難燃性樹脂組成物。

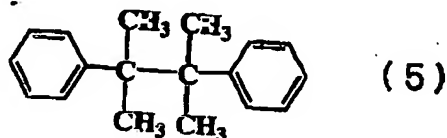
## 【化4】



(Xは水素原子、炭素数1～10のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトリル基、ニトロ基、エポキシ基を表す。また、nは1～5の整数である。)

【請求項4】(D)ラジカル発生剤が下記一般式(5)である請求項3記載の難燃性樹脂組成物。

## 【化5】



【請求項5】(A)熱可塑性樹脂100重量部に対して、(E)フェノール系樹脂1～10重量部をさらに配合してなる請求項1～4いずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項6】(A)熱可塑性樹脂がポリスチレン系樹脂である請求項1～5いずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項7】(A)熱可塑性樹脂がポリエステルである請求項1～5いずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項8】(A)熱可塑性樹脂がポリブチレンテレフタレートである請求項1～5いずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項9】(A)熱可塑性樹脂がポリアミドである請求項1～5いずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項10】請求項1～9いずれかに記載の難燃性樹脂組成物からなる成形品。

【請求項11】電気・電子部品、自動車部品、機械機構部品、OA機器、または家電機器のハウジングおよびそ

これらの部品である請求項10記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱可塑性樹脂本来の機械的特性（耐衝撃性、剛性、耐熱性）を損なうことなく難燃性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】プラスチックはすぐれた機械的性質、成形加工性、電気絶縁性によって家庭電気機器、OA機器、自動車などの各部品を始めとする広範な分野で使用されている。しかしながら、プラスチックの大半は易燃性であり、安全性の問題で難燃化に対し種々の技術が提案されてきた。

【0003】一般的には、難燃化効率の高い臭素化合物などのハロゲン系難燃剤と酸化アンチモンを樹脂に配合して難燃化する方法が採用されている。しかしながら、この方法は燃焼の際の発煙量が多い等の問題点を有している。

【0004】そこで、近年これらのハロゲン系難燃剤の欠点を克服するためにハロゲンを全く含まない難燃性樹脂が強く望まれるようになった。

【0005】塩素および臭素系難燃剤を使わずに熱可塑性樹脂を難燃化する方法としては、ゴム強化ポリスチレン系樹脂にポリリン酸アンモニウムとペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ化合物およびシランカップリング剤を配合する方法（特開平5-140412号公報）、熱可塑性樹脂にメラミン被覆ポリリン酸アンモニウムと特定の含窒素有機化合物を配合する方法（特開平6-340815号公報）、熱可塑性樹脂に少量のフェノール樹

脂と難燃剤を配合する方法（特開平7-53879号公報）などが提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】特開平5-140412号公報記載の組成物も十分な難燃性が得られず、さらに機械特性の低下や多価アルコール化合物使用で、成形時の金型汚染や成形品が吸湿によるべとつきが発生するといった問題点を有していた。また特開平6-340815号公報および特開平7-53879号公報記載の組成物はスチレン系樹脂においては、十分な難燃性が得られないといった問題点を有していた。

【0007】本発明はかかる問題点を解決し、熱可塑性樹脂に高度な難燃性を付与すると同時に、機械特性、耐熱性、流動性、滞留安定性に優れた樹脂組成物を提供することを目的とする。

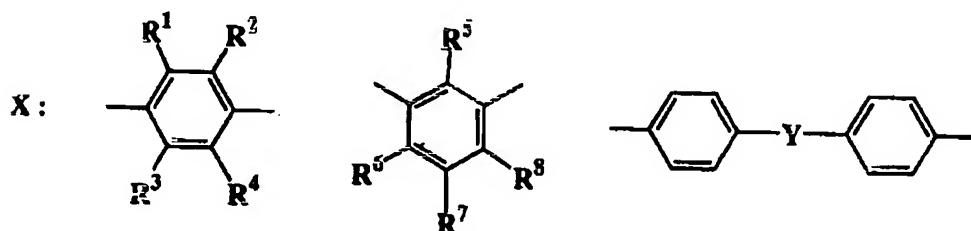
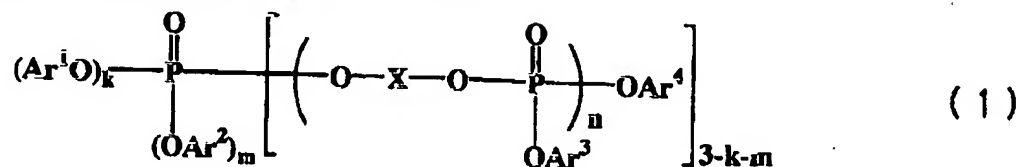
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、熱可塑性樹脂に芳香族ホスフェートとともに特定の燐化合物を配合することにより、特異的に難燃性が付与でき、かつ機械特性、耐衝撃性、耐熱性、流動性、滞留安定性に優れたことを見出したものである。

【0009】すなわち本発明は、「(A)熱可塑性樹脂100重量部に対して、(B)下記一般式(1)で表される芳香族ホスフェート1~30重量部、(C)下記一般式(2)で表される燐化合物0.1重量部以上5重量部未満を含有せしめてなる難燃性樹脂組成物。

【0010】

【化6】

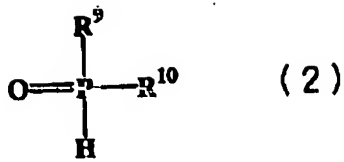


（上記式中、 $R^1 \sim R^8$ は、同一または相異なる水素原子または炭素数1~5のアルキル基を表す。また $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ は同一または相異なるフェニル基あるいはハロゲンを含有しない有機残基で置換されたフェニル基を表す。また、Yは直接結合、O、S、 $\text{S O}_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{CHPh}$ を表し、Phはフェニル基を表す。またnは0以上の整数である。また

k、mはそれぞれ0以上2以下の整数であり、かつk+mは0以上2以下の整数である。）

【0011】

【化7】



( $R^9$ 、 $R^{10}$ はアルキル基、アリール基、アルコキシ基およびアリロキシ基から選ばれた同種または異種の基であり、 $R^9$ 、 $R^{10}$ は互いに環を形成していてもよい。)である。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下に本発明の樹脂組成物について具体的に説明する。

【0013】本発明の熱可塑性樹脂(A)とは加熱すると流動性を示し、これを利用して成形加工できる合成樹脂のことである。

【0014】この具体例としては、例えば、ポリスチレン樹脂、スチレン／アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体(ABS樹脂)などのポリスチレン系樹脂、ポリエステル樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、変性ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂、エチレン／プロピレン樹脂、エチレン／1-ブテン樹脂、エチレン／プロピレン／非共役ジエン樹脂、エチレン／アクリル酸エチル樹脂、エチレン／メタクリル酸グリシジル樹脂体、エチレン／酢酸ビニル／メタクリル酸グリシジル樹脂、エチレン／酢酸ビニル／メタクリル酸グリシジル樹脂、エチレン／プロピレン-g-無水マレイン酸樹脂、ポリエステルポリエーテルエラストマー、ポリエステルポリエステルエラストマー等のエラストマー、あるいはこれら熱可塑性樹脂の2種以上の混合物が挙げられるが、ポリスチレン系樹脂、変性ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂から選ばれる1種または2種以上の混合物が好ましく、さらに好ましくは、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノキシ樹脂から選ばれる1種または2種以上の混合物である。

【0015】上記熱可塑性樹脂(A)の内、ポリエステル樹脂としては、実質的に、ジカルボン酸とグリコールの重縮合物、環状ラク톤の開環重合体、ヒドロキシカルボン酸の重縮合物、二塩基酸とグリコールの重縮合物などが挙げられ、具体的には、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリプロピレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンナフタレート樹脂、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート樹脂およびポリエチレン

-1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボキシレート樹脂などのほか、ポリエチレン-1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボキシレート樹脂などのほか、ポリエチレンイソフタレート／テレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート／デカンジカルボキシレート樹脂およびポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート／イソフタレート樹脂などの共重合体や混合物を挙げることができる。特に本発明に好適なポリエステル樹脂としてはポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリプロピレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂を挙げることができ、より好ましくはポリブチレンテレフタレート(PBT)樹脂である。

【0016】このようなポリエステル樹脂の分子量は特に制限はないが、通常フェノール／テトラクロロエタン1:1の混合溶媒を用いて25度で測定した固有粘度が0.1~3.0を使用することができるが、好ましくは、0.25~2.50、特に好ましくは0.40~2.25である。

【0017】上記熱可塑性樹脂(A)の内、ポリアミド樹脂としては、例えば、環状ラクタムの開環重合体、アミノカルボン酸の重縮合物、二塩基酸とジアミンとの重縮合物などが挙げられ、具体的にはナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12などの脂肪族ポリアミド、ポリ(メタキシレンアジパミド)(以下MXD-6と略す)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド)(以下6Tと略す)、ポリ(ヘキサメチレンイソフタルアミド)(以下6Iと略す)、ポリ(テトラメチレンイソフタルアミド)(以下4Iと略す)などの脂肪族-芳香族ポリアミド、およびこれらの共重合体や混合物を挙げることができる。特に本発明に好適なポリアミドとしてはナイロン6、ナイロン66、ナイロン6/66共重合体、ナイロン66/6T共重合体を挙げることができる。

【0018】このようなポリアミド樹脂の分子量は特に制限はないが、通常98%硫酸中、濃度1%、25度で測定する相対粘度が1.7~4.5を使用することができるが、好ましくは、2.0~4.0、特に好ましくは2.0~3.5である。

【0019】上記熱可塑性樹脂(A)の内、ポリスチレン系樹脂としては、ポリスチレン、スチレン／アクリロニトリル共重合体、ゴム変性スチレン系樹脂、ゴム変性スチレン系樹脂とポリフェニレンオキシドとのポリマーブレンド体(変性ポリフェニレンオキシド樹脂)などが挙げられる。

【0020】ここでゴム変性スチレン系樹脂とは、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が微粒子状に分散してなるグラフト重合体をいい、ゴ

ム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体および必要に応じ、これと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合、または乳化重合することにより得られる。

【0021】このようなゴム変性スチレン系樹脂としては、例えば、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂、AAS樹脂（アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体）、AES樹脂（アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体）等が挙げられる。

【0022】このようなゴム変性スチレン系樹脂としてはスチレン単量体を含有する（共）重合体がゴム質重合体にグラフトした構造をとったものと、スチレン単量体を含有する（共）重合体がゴム質重合体に非グラフトした構造をとったものを含むものである。

【0023】具体的には、ゴム質重合体5～80重量部に芳香族ビニル系単量体を20重量%以上含有する単量体または単量体混合物95～20重量部をグラフト重合して得られる（a）グラフト（共）重合体5～100重量%と、芳香族ビニル系単量体を20重量%以上含有する単量体または単量体混合物を重合して得られる（b）ビニル系（共）重合体0～95重量%とからなるものが好適である。

【0024】上記ゴム質重合体としては、ガラス転移温度が0℃以下のものが好適であり、ジエン系ゴムが好ましく用いられる。具体的にはポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンのブロック共重合体、アクリル酸ブチル-ブタジエン共重合体などのジエン系ゴム、ポリアクリル酸ブチルなどのアクリル系ゴム、ポリイソプレン、エチレン-プロピレン-ジエン系三元共重合体などが挙げられる。なかでもポリブタジエンまたはブタジエン共重合体が好ましい。

【0025】ゴム質重合体のゴム粒子径は特に制限されないが、ゴム粒子の重量平均粒子径が0.15～0.6  $\mu\text{m}$ 、特に0.2～0.55  $\mu\text{m}$ のものが耐衝撃性に優れ好ましい。中でも、0.20～0.25  $\mu\text{m}$ と0.50～0.65  $\mu\text{m}$ との重量比が90:10～60:40のものが耐衝撃性、薄肉成形品の落錐衝撃が著しく優れ好ましい。

【0026】なお、ゴム粒子の平均重量粒子径は「Rubber Age Vol. 88p. 484～490 (1960) by E. Schmidt, P. H. Biddison」記載のアルギン酸ナトリウム法（アルギン酸ナトリウムの濃度によりクリーム化するポリブタジエン粒子径が異なることを利用して、クリーム化した重量割合とアルギン酸ナトリウム濃度の累積重量分率より累積重量分率50%の粒子径を求める）により測定することができる。

【0027】芳香族ビニル系単量体としてはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -エチルスチ

レン、 $p$ -ターピチルスチレンなどが挙げられるが、特にスチレンが好ましい。

【0028】芳香族ビニル系単量体以外の単量体としては、一層の耐衝撃性向上の目的で、シアン化ビニル系単量体が、靱性、色調の向上の目的で、（メタ）アクリル酸エステル系単量体が好ましく用いられる。シアン化ビニル系単量体としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルなどが挙げられるが、特にアクリロニトリルが好ましい。（メタ）アクリル酸エステル系単量体としてはアクリル酸およびメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、 $n$ -ブチル、 $i$ -ブチルによるエステル化物などが挙げられるが、特にメタクリル酸メチルが好ましい。

【0029】また必要に応じて、他のビニル系単量体、例えばマレイミド、 $N$ -メチルマレイミド、 $N$ -フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体などを使用することもできる。

【0030】（a）グラフト（共）重合体において用いる単量体または単量体混合物は、樹脂組成物の耐衝撃性の観点から、芳香族ビニル系単量体20重量%以上が好ましく、より好ましくは50重量%以上である。シアン化ビニル系単量体を混合する場合には、樹脂組成物の成形加工性の観点から60重量%以下が好ましく、より好ましくは50重量%以下である。また（メタ）アクリル酸エステル系単量体を混合する場合には、靱性、耐衝撃性の観点から80重量%以下が好ましく、さらに75重量%以下が好ましく用いられる。単量体または単量体混合物における芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体および（メタ）アクリル酸エステル系単量体の配合量の総和が95～20重量%が好ましく、より好ましくは90～30重量%である。

【0031】（a）グラフト（共）重合体を得る際のゴム質重合体と単量体混合物との割合は、全グラフト共重合体100重量部中、ゴム質重合体5重量部以上が好ましく、より好ましくは10重量部以上、また80重量部以下が好ましく、より好ましくは70重量部以下が用いられる。また単量体または単量体混合物は95重量部以下が好ましく、より好ましくは90重量部以下、また20重量部以上が好ましく、より好ましくは30重量部以上である。樹脂組成物の耐衝撃性の観点から、ゴム質重合体の割合は5重量部以上が好ましく、樹脂組成物の耐衝撃性および成形品の外観の観点から80重量部以下が好ましい。

【0032】（a）グラフト（共）重合体は公知の重合法で得ることができる。例えばゴム質重合体ラテックスの存在下に単量体および連鎖移動剤の混合物と乳化剤に溶解したラジカル発生剤の溶液を連続的に重合容器に供給して乳化重合する方法などによって得ることができる。

【0033】（a）グラフト（共）重合体は、ゴム質重

合体に単量体または単量体混合物がグラフトした構造をとった材料の他に、グラフトしていない共重合体を含有したものである。(A)グラフト(共)重合体のグラフト率は特に制限がないが、耐衝撃性および光沢が均衡して優れる樹脂組成物を得るために20~80重量%、特に25~50重量%が好ましい。

【0034】ここで、グラフト率は次式により算出される。

グラフト率(%) =  $\frac{\text{ゴム質重合体にグラフト重合したビニル系共重合体量}}{\text{グラフト共重合体のゴム含有量}} \times 100$ 。

【0035】グラフトしていない(共)重合体の特性としては特に制限されないが、メチルエチルケトン可溶分の極限粘度 $[\eta]$ (30℃で測定)が、0.25~0.6 dl/g、特に0.25~0.5 dl/gの範囲が、優れた耐衝撃性の樹脂組成物が得られるため、好ましく用いられる。

【0036】(b)ビニル系(共)重合体としては芳香族ビニル系単量体を必須とする共重合体である。芳香族ビニル系単量体としてはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、 $o$ -エチルスチレンなどが挙げられるが、特にスチレンが好ましい。これらは1種または2種以上を用いることができる。

【0037】芳香族ビニル系単量体以外の単量体としては、一層の耐衝撃性向上の目的で、シアン化ビニル系単量体が好ましく用いられる。靱性、色調の向上の目的で、(メタ)アクリル酸エステル系単量体が好ましく用いられる。シアン化ビニル系単量体としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルなどが挙げられるが、特にアクリロニトリルが好ましい。

(メタ)アクリル酸エステル系単量体としてはアクリル酸およびメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、 $n$ -ブチル、 $i$ -ブチルによるエステル化物などが挙げられるが、特にメタクリル酸メチルが好ましい。

【0038】また、必要に応じてこれらと共重合可能な他のビニル系単量体としてはマレイミド、 $N$ -メチルマレイミド、 $N$ -フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体を用いることができる。

【0039】(b)ビニル系(共)重合体の構成成分である芳香族ビニル系単量体の割合は樹脂組成物の耐衝撃性の観点から全単量体に対し20重量%以上が好ましく、より好ましくは50重量%以上である。シアン化ビニル系単量体を混合する場合には、耐衝撃性、流動性の観点から60重量%以下が好ましく、さらに好ましくは50重量%以下である。また(メタ)アクリル酸エステル系単量体を混合する場合には、靱性、耐衝撃性の観点から80重量%以下が好ましく、さらに75重量%以下が好ましく用いられる。また、これらと共重合可能な他のビニル系単量体を混合する場合には、60重量%以下

が好ましく、さらに50重量%以下が好ましい。

【0040】ビニル系(共)重合体の特性に制限はないが、極限粘度 $[\eta]$ (メチルエチルケトン溶媒、30℃測定)が、0.4~0.65 dl/g、特に0.45~0.55 dl/gの範囲のものが、また $N$ 、 $N$ -ジメチルホルムアミド溶媒、30℃測定した場合には0.35~0.85 dl/g、特に0.45~0.7 dl/gの範囲のものが、優れた耐衝撃性、成形加工性の樹脂組成物が得られ、好ましい。

【0041】ビニル系(共)重合体の製造法は特に制限がなく、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法、塊状-懸濁重合法、溶液-塊状重合法など通常の方法を用いることができる。

【0042】また本発明においては、必要に応じてカルボキシ基、ヒドロキシ基、エポキシ基、アミノ基、オキサゾリン基から選ばれた少なくとも一種の官能基を含有する変性ビニル系重合体(以下、変性ビニル系重合体と略称する。)を用いることもできる。変性ビニル系重合体としては、一種または二種以上のビニル系単量体を重合または共重合して得られる構造を有し、かつ分子中にカルボキシ基、ヒドロキシ基、エポキシ基、アミノ基、オキサゾリン基から選ばれた少なくとも一種の官能基を含有する重合体である。これらの官能基を含有する化合物の含有量に関しては、制限されないが、特に変性ビニル系重合体100重量部当たり0.01~20重量%の範囲が好ましい。

【0043】変性ビニル系重合体中にカルボキシ基を導入する方法は特に制限はないがアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノエチルエステル、無水マレイン酸、フタル酸およびイタコン酸などのカルボキシ基または無水カルボキシ基を有するビニル系単量体を所定のビニル系単量体と共重合する方法、 $\gamma$ 、 $\gamma'$ -アゾビス( $\gamma$ -シアノバレン酸)、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -アゾビス( $\alpha$ -シアノエチル)- $p$ -安息香酸および過酸化サクシン酸などのカルボキシ基を有する重合発生剤および/またはチオグリコール酸、 $\alpha$ -メルカプトプロピオン酸、 $\beta$ -メルカプトプロピオン酸、 $\alpha$ -メルカプトイソ酪酸および2,3または4-メルカプト安息香酸などのカルボキシ基を有する重合度調節剤を用いて、所定のビニル系単量体を(共)重合する方法、およびメタクリル酸メチルやアクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体と芳香族ビニル系単量体、必要に応じてシアン化ビニル系単量体との共重合体をアルカリによってケン化する方法などを用いることができる。

【0044】ヒドロキシ基を導入する方法についても特に制限はないが、例えばアクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2,3,4,5,6-ペンタヒド



ロキシヘキシル、メタクリル酸2, 3, 4, 5, 6-ペンタヒドロキシヘキシル、アクリル酸2, 3, 4, 5-テトラヒドロキシペンチル、メタクリル酸2, 3, 4, 5-テトラヒドロキシペンチル、3-ヒドロキシ-1-ブロペン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、シス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、トランス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、3-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブロペン、シス-5-ヒドロキシ-2-ペンテン、トランス-5-ヒドロキシ-2-ペンテン、4-ジヒドロキシ-2-ブテンなどのヒドロキシル基を有するビニル系単量体を所定のビニル系単量体と共重合する方法などを用いることができる。

【0045】エポキシ基を導入する方法についても特に制限はないが、例えばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテル、p-グリシジルスチレンなどのエポキシ基を有するビニル系単量体を所定のビニル系単量体と共重合する方法などを用いることができる。

【0046】アミノ基を導入する方法についても特に制限はないが、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミド、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸エチルア

ミノアプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メ  
タクリル酸シクロヘキシルアミノエチル、N-ビニルジ  
エチルアミン、N-アセチルビニルアミン、アリルアミ  
ン、メタアリルアミン、N-メチルアリルアミン、p-  
アミノスチレンなどのアミノ基、およびその誘導体を有  
するビニル系単量体を所定のビニル系単量体と共重合す  
る方法などを用いることができる。

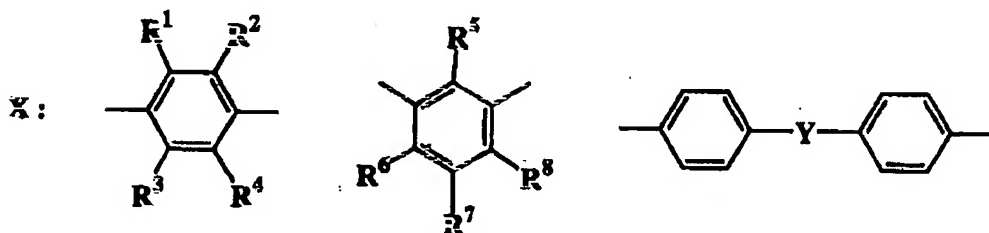
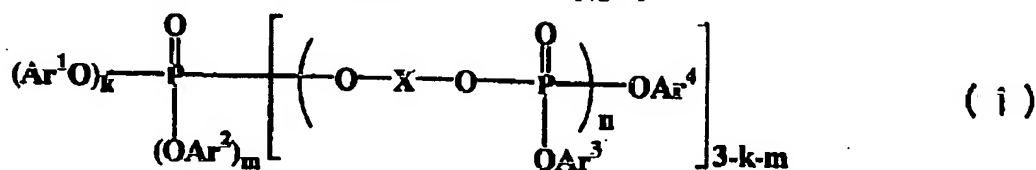
【0047】またオキサゾリン基を導入する方法についても特に制限はないが、例えば2-イソプロペニルーオキサゾリン、2-ビニルーオキサゾリン、2-アクロイルルーオキサゾリン、2-スチリルーオキサゾリンなどのオキサゾリン基を有するビニル系単量体を所定のビニル系単量体と共重合する方法などを用いることができる。

【0048】変性ビニル系重合体の特性に制限はないが、極限粘度 $[\eta]$ （メチルエチルケトン溶媒、30℃測定）が、0.2～0.65 dl/g、特に0.35～0.6 dl/gの範囲のものが、またN、N-ジメチルホルムアミド溶媒、30℃測定した場合には0.3～0.9 dl/g、特に0.4～0.75 dl/gの範囲のものが、優れた難燃性、耐衝撃性、成形加工性の樹脂組成物が得られ、好ましい。

【0049】本発明に使用される（Ｂ）芳香族ホスフェートとは、下記式（１）で表されるものである。

【0050】

【化8】



まず前記式(1)で表される難燃剤の構造について説明する。前記式(1)の式中 $n$ は0以上の整数であり、好ましくは1～5の整数である。

【0051】また $k, m$ は、それぞれ0以上2以下の整数であり、かつ $k+m$ は、0以上2以下の整数であるが、好ましくは $k, m$ はそれぞれ0以上1以下の整数、特に好ましくは $k, m$ はそれぞれ1である。

【0052】また前記式(1)の式中、 $R^1 \sim R^8$ は同一または相異なる水素または炭素数1～5のアルキル基を表す。ここで炭素数1～5のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブ

チル基、*n*-イソプロピル、ネオペンチル、*tert*-ペンチル基、2-イソプロピル、ネオペンチル、*tert*-ペンチル基、3-イソプロピル、ネオペンチル、*tert*-ペンチル基、ネオイソプロピル、ネオペンチル、*tert*-ペンチル基などが挙げられるが、水素、メチル基、エチル基が好ましく、とりわけ水素が好ましい。

【0053】またAr<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup>は同一または相異なるフェニル基あるいはハロゲンを含むしない有機残基で置換されたフェニル基を表す。具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ナフチル基、インデニル基、アントリル基

などが挙げられるが、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基が好ましく、特にフェニル基、トリル基、キシリル基が好ましい。

【0054】またYは直接結合、O、S、SO<sub>2</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>、CHPhを表し、Phはフェニル基を表す。

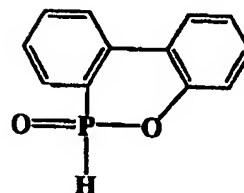
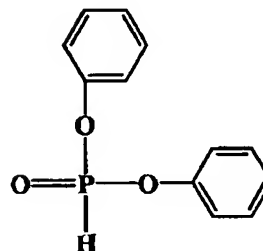
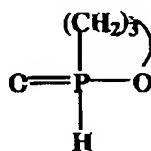
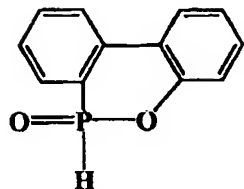
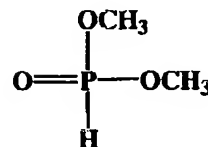
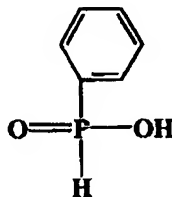
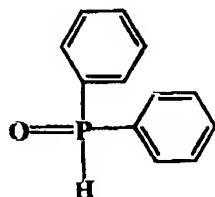
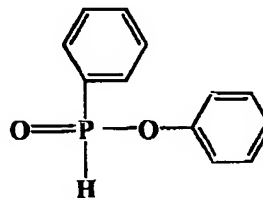
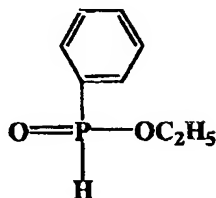
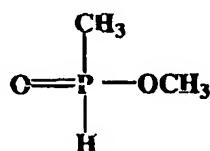
【0055】上記芳香族ホスフェートの使用量はポリスチレン系樹脂100重量部に対して、通常1～30重量部、好ましくは2～25重量部、さらに好ましくは3～20重量部である。

【0056】上記芳香族ホスフェートの使用量が1重量部より少ないと難燃性の向上効果が認められず、また30重量部を超えると成形品の機械的物性や耐熱性が損なわれるため好ましくない。

【0057】本発明の(C) 燐化合物とは分子中にP-H結合を有し、下記一般式(2)で表されるものである。

【0058】

【化9】



(3)

中でも下記一般式(3)で表される燐化合物が、難燃性の面で好ましく使用することができる。

【0061】

【化11】

(R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>はアルキル基、アリール基、アルコキシ基およびアリロキシ基から選ばれた同種または異種の基であり、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>は互いに環を形成していてもよい。) 一般式(2)で表される化合物の中でも、好ましくはR<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～24のアリール基、炭素数1～4のアルコキシ基および炭素数6～24のアリロキシ基から選ばれた同種または異種の基であり、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>は互いに環を形成していてもよい。

【0059】具体的な例としては以下に示すものが挙げられる。

【0060】

【化10】

上記一般式(2)で表される燐化合物の使用量は熱可塑性樹脂100重量部に対して、通常0.1重量部以上5重量部未満であり、好ましくは0.2～4重量部、さら

に好ましくは0.5～3重量部である。

【0062】上記一般式(2)で表される燐化合物を芳香族ホスフェートとともに少量配合することにより、機械物性、耐熱性を損なうことなく、高度な難燃性を付与することができ、さらに滞留安定性に優れた樹脂組成物を得ることができる。

【0063】P-H結合は、P=OやP-O-結合に比べ、反応性が高い。そのため、燃焼時に樹脂と反応し易くなり、少量で消火効果が大い。一方、可塑化効果は芳香族ホスフェートの方が大きいので、ドリップ促進効果が大きく、両者を併用することで難燃性が特異的に発現するのである。また、P-H結合はオレフィン(二重結合)にも高い反応性を有するため、滞留した際のゲル化(MI保持率(後述)の低下)の原因となるオレフィン(二重結合)の生成を抑制することが可能なのである。

【0064】本発明では、さらに(D)ラジカル発生剤を配合することにより、特異的にドリップが促進され、燃焼時間の短縮された優れた難燃性を示す樹脂組成物を得ることができる。

【0065】ここで(D)ラジカル発生剤とは、光あるいは熱により炭素ラジカルを発生する化合物であり、このようなラジカル発生剤の中でも、難燃剤としての高い効果を得るためには、熔融コンパウンド時には炭素ラジカルを発生せずに、燃焼時に炭素ラジカルを発生するのが好ましく、そのため、本発明で使用されるラジカル発生剤としては、1分半減期が200℃以上であるものが好ましく、さらに好ましくは250℃以上のものが特に好ましい。

【0066】ここで1分半減期の測定は、公知の方法で測定することができる。例えばラジカル発生剤を0.1mol%のベンゼン溶液とし、窒素置換を行ったガラスアンブル中に密封し、所定温度(T)に設定した恒温槽に付け、熱分解させる。この時の熱分解時間をt、分解したラジカル発生剤濃度をX、ラジカル発生剤の初期濃度をa、分解速度定数をkとすると、

$$\ln(a/(a-x)) = kt \quad (I)$$

の関係が成り立つ。

【0067】ここで半減期とは、ラジカル発生によりラジカル発生剤の濃度が初期値の半分に減少するまでの時間であるため、 $X = a/2$ の関係を上記式に代入することにより、

$$kt_{1/2} = \ln 2 \quad (II)$$

が得られる。

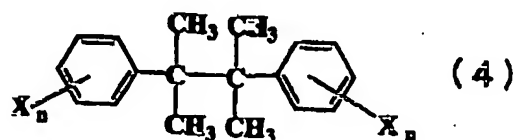
【0068】従って、ある一定の温度で熱分解させ、時間tと $\ln(a/(a-x))$ の関係をプロットし、得られた直線の傾きからkを求め、(II)式より $t_{1/2}$ を測定することができる。以上の測定を数点の温度(T)で測定し、それぞれから得られた $t_{1/2}$ と $1/T$ の関係をプロットし、得られた直線から、1分半減期に

おける分解温度を測定することができる。

【0069】このようなラジカル発生剤としては、具体的に下記一般式(4)で表される化合物が挙げられる。

【0070】

【化12】

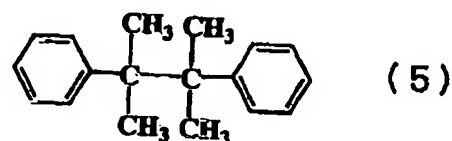


ここでXは水素原子、炭素数1～10のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、ニトリル基、ニトロ基、エポキシ基を表す。また、nは1～5の整数である。

【0071】上記一般式(4)で表されるラジカル発生剤の中で、下記一般式(5)で表される2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタンが、難燃性の面で好ましく使用することができる。

【0072】

【化13】



このような本発明の(D)ラジカル発生剤の使用量は(A)熱可塑性樹脂100重量部に対して、通常0.01～3重量部、好ましくは0.02～1重量部、さらに好ましくは0.03～1重量部である。

【0073】また本発明の樹脂組成物は、さらに(E)フェノール系樹脂を添加することにより、燃焼時間が短くなり優れた難燃性を得ることができる。

【0074】本発明で使用される(E)フェノール系樹脂とは、フェノール性水酸基を複数有する高分子であれば任意であり、例えばノボラック型、レゾール型および熱反応型の樹脂、あるいはこれらを変性した樹脂が挙げられる。これらは硬化剤未添加の未硬化樹脂、半硬化樹脂、あるいは硬化樹脂であってもよい。中でも、硬化剤未添加で、非熱反応性であるフェノールノボラック樹脂が難燃性、耐衝撃性、経済性の点で好ましい。

【0075】また、形状は特に制限されず、粉碎品、粒状、フレーク状、粉末状、針状、液状などいずれも使用できる。

【0076】上記(E)フェノール系樹脂は必要に応じて、1種または2種以上使用することができる。

【0077】(E)フェノール系樹脂は特に限定するものではなく市販されているものなどが用いられる。例えば、ノボラック型フェノール樹脂の場合、フェノール類とアルデヒド類のモル比を1:0.7～1:0.9となるような比率で反応槽に仕込み、更にシュウ酸、塩酸、

硫酸、トルエンスルホン酸等の触媒を加えた後、加熱し、所定の時間還流反応を行う。生成した水を除去するため真空脱水あるいは静置脱水し、更に残っている水と未反応のフェノール類を除去する方法により得ることができる。これらの樹脂あるいは複数の原料成分を用いることにより得られる共縮合フェノール樹脂は単独あるいは二種以上用いることができる。

【0078】また、レゾール型フェノール樹脂の場合、フェノール類とアルデヒド類のモル比を1:1~1:2となるような比率で反応槽に仕込み、水酸化ナトリウム、アンモニア水、その他の塩基性物質などの触媒を加えた後、ノボラック型フェノール樹脂と同様の反応および処理をして得ることができる。

【0079】ここで、フェノール類とはフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、チモール、p-tert-ブチルフェノール、tert-ブチルカテコール、カテコール、イソオイゲノール、o-メトキシフェノール、4,4'-ジヒドロキシフェニル-2,2-プロパン、サルチル酸イソアミル、サルチル酸ベンジル、サルチル酸メチル、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等が挙げられる。これらのフェノール類は一種または二種以上用いることができる。一方、アルデヒド類とはホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ポリオキシメチレン、トリオキサン等が挙げられる。これらのアルデヒド類は必要に応じて一種または二種以上用いることができる。

【0080】フェノール系樹脂の分子量は特に限定されないが、好ましくは数平均で200~2,000であり、特に400~1,500の範囲のものが機械的物性、成形加工性、経済性に優れ好ましい。なおフェノール系樹脂はテトラヒドラフラン溶液、フェノール樹脂標準サンプルをしようすることによりゲルパーミエシヨクロマトグラフィ法で測定できる。

【0081】本発明において(E)フェノール系樹脂を配合する場合、(A)熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.1~10重量部、好ましくは0.2~7重量部、さらに好ましくは0.5~5重量部である。(E)フェノール系樹脂の配合量が上記範囲内である場合は難燃性が良好になる。

【0082】さらに本発明の難燃性樹脂樹脂組成物に対して本発明の目的を損なわない範囲でフッ素系樹脂などの難燃助剤、ヒンダードフェノール系、リン系、イオウ系酸化防止剤などの酸化防止剤や熱安定剤、紫外線吸収剤(例えばレゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなど)、滑剤および離型剤(モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラマイドおよびエチレンワックスなど)、着色防止剤(亜リン酸塩、次亜リン酸塩など)、核剤、可塑剤、難燃剤、帯電防止剤、および染料・顔料を含む着色剤(硫化カドミウム、

フタロシアニン、酸化チタンなど)などの通常の添加剤を1種以上添加することができる。

【0083】また本発明の難燃性樹脂組成物は通常公知の方法で製造される。例えば、(A)熱可塑性樹脂、(B)芳香族ホスフェート、(C)P-H結合を有する燐化合物およびその他の必要な添加剤を予備混合してまたはせずに押出機などに供給して、150℃~350℃の温度範囲において十分熔融混練することにより調製される。この場合例えば"ユニメルト"タイプのスクリーを備えた単軸押出機、二軸、三軸押出機およびニーダタイプの混練機などを用いることができ、特にアスペクト比をコントロールすることから、スクリーにニーディングエレメントを数個挿入あるいは未挿入にすることにより使用することが好ましい。

【0084】本発明の熱可塑性樹脂組成物は難燃性だけでなく、機械特性、耐熱性、さらに成形加工性にも優れ、熔融成形可能であるため押出成形、射出成形、プレス成形などが可能であり、フィルム、管、ロッドや希望する任意の形状と大きさを持った成形品に成形し使用することができる。さらに難燃性を活かして電気・電子部品、自動車部品、機械機構部品、OA機器、家電機器などのハウジングおよびそれらの部品類など種々の用途に用いることができる。

【0085】例えば、各種ギヤー、各種ケース、センサー、LEPランプ、コネクタ、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント配線板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、ハウジング、半導体、液晶、FDDキャリアッジ、FDDシャーシ、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品などに代表される電気・電子部品; VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザーディスク・コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品などに代表される家庭、事務電気製品部品、オフィスコンピューター関連部品、電話機関連部品、ファクシミリ関連部品複写機関連部品、洗浄用治具、オイルレス軸受、船尾軸受、水中軸受、などの各種軸受、モーター部品、ライター、タイプライターなどに代表される機械関連部品、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などに代表される光学機器、精密機械関連部品; オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクタ、ICレギュレーター、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアークラックノズルスノーケル、インテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタース

ペーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、ブレーキパッドウェアセンサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアフローメーター、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンペイン、ワイパーモーター関係部品、デュストリビューター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、ウィンドウオッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクタ、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケース、パソコン、プリンター、ディスプレイ、CRTディスプレイ、ファックス、コピー、ワープロ、ノートパソコン、携帯電話、PHS、DVDドライブ、PDドライブ、フロッピーディスクドライブなどの記憶装置のハウジング、シャーシ、リレー、スイッチ、ケース部材、トランス部材、コイルボビンなどの電気・電子機器部品、自動車部品、機械部品、その他各種用途に有用である。

【0086】

【実施例】本発明をさらに具体的に説明するために、以下、実施例および比較例を挙げて説明する。なお、実施例中の部数および％はそれぞれ重量部および重量％を示し、単位「」はインチ（1インチ＝2.54cm）を意味する。

【0087】参考例1 (A1) グラフト共重合体の調製

以下にグラフト共重合体の調製方法を示す。なおグラフト率は次の方法で求めたものである。グラフト共重合体の所定量(m)にアセトンを加え4時間還流した。この溶液を8000rpm(遠心力10,000G(約100 $\times$ 103m/s<sup>2</sup>))30分遠心分離後、不溶分を濾過した。この不溶分を70℃で5時間減圧乾燥し、重量(n)を測定した。

【0088】グラフト率＝ $\frac{[(n)-(m) \times L]}{[(m) \times L]} \times 100$

ここでLはグラフト共重合体のゴム含有率を意味する。

【0089】ポリブタジエンラテックス(平均ゴム粒子径0.3 $\mu$ m、ゲル含量85%)60部(固形分換算)

の存在下でスチレン70%、アクリロニトリル30%からなる単量体混合物40部を加えて乳化重合した。得られたグラフト共重合体は硫酸で凝固し、苛性ソーダで中和、洗浄、濾過、乾燥してパウダー状のグラフト共重合体<A-1>を調製した。得られたグラフト共重合体<A-1>はグラフト率が36%であった。このグラフト共重合体<A-1>は、スチレン構造単位70%およびアクリロニトリル30%からなる非グラフト性の共重合体を18.1%含有するものであった。またN,N-ジメチルホルムアミド可溶分の極限粘度が0.48dl/gであった。

【0090】参考例2 <A-2>ビニル系共重合体の調製

スチレン70%、アクリロニトリル30%からなる単量体混合物を懸濁重合してビニル系共重合体<A-2>を調製した。得られたビニル系共重合体<A-2>はN,N-ジメチルホルムアミド可溶分の極限粘度が0.73であった。

【0091】参考例3

<A-3>変性ポリフェニレンオキシドである"ノリル115"(日本ジーイープラスチック(株)製)を使用した。

【0092】<A-4>ポリスチレンである"スタイロン666"(旭化成工業(株)製)を使用した。

【0093】<A-5>ポリカーボネートである"ユーピロンS3000"(三菱エンジニアプラスチック(株)製)を50重量%とABSである"トヨラックT-100"(東レ(株)製)を50重量%とをベント付き30mm $\phi$ 2軸押出機(池貝鉄工社製、PCM-30)を使用し、280℃溶融混練、押出しを行い、ベレット状のポリカーボネート/ABS(50/50)アロイを製造した。

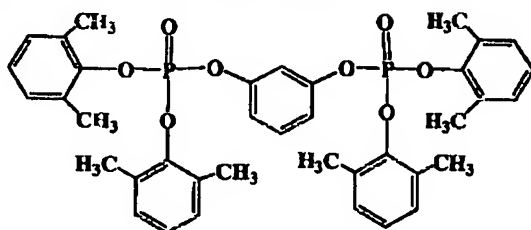
【0094】<A-6>ポリブチレンテレフタレートである"東レPBT1100S"(東レ(株)製)を使用した。

【0095】<A-7>ポリアミド6である"アミランCM1010"(東レ(株)製)を使用した。

【0096】参考例4 (B) 芳香族ホスフェート<B-1>下記式(6)で表される芳香族ビスホスフェートPX-200(大八化学(株)製)を使用した。

【0097】

【化14】



(6)

<B-2>トリフェニルホスフェート(大八化学(株)

製)を使用した。

【0098】参考例5 (C) P-H結合を有する燐化合物

<C-1>前記式(3)の燐化合物“HCA”(三光化学(株)製)を使用した。

【0099】<C-2>ジフェニルホスファイト(試薬)を使用した。

参考例6 (D) ラジカル発生剤

<D-1>2,3-ジフェニル-2,3-ジメチルブタンである“ノフマーBC”(日本油脂(株)製)を使用した(1分半減期温度:330℃)。

【0100】参考例7 (E) フェノール系樹脂

<E-1>非熱反応性であり、数平均分子量が700のフェノールノボラック樹脂であるPR53195(住友デュレズ(株)製)を使用した。

【0101】実施例1~14、比較例1~16

参考例で調製した(A)熱可塑性樹脂、(B)ラジカル発生剤、(C)難燃剤を表1~5に示した配合比で混合し、ベント付き30mmφ2軸押出機(池貝鉄工社製、PCM-30)を使用し、熔融混練、押出しを行うことによって、ペレット状のポリマを製造した。次いで射出成形機(住友重機社製、プロマット40/25)により、射出圧を下限圧+1MPaでそれぞれの試験片を成形し、次の条件で物性を測定した。

【0102】(1)難燃性:射出成形により得た1/16”厚み難燃性評価用試験片についてUL94に定められている評価基準に従い難燃性を評価した。難燃性レベルはV-0>V-1>V-2>HBの順に低下する。

【0103】(2)機械特性:射出成形により得たダンベル試験片についてASTM D-638に従い引張降伏強度を測定した。

【0104】(3)1/2”アイゾット衝撃強さ:ASTM D256-56Aに従い耐衝撃性を評価した。

【0105】(4)荷重たわみ温度:ASTM D648(荷重:1.82MPa)に従い耐熱性を評価した。

【0106】(5)流動性:メルトインデクサー(東洋精機社製)を用いて、表中に示した温度および荷重条件での10分間流出量MI値(g/10分)を測定した。このMI値が大きいほど流動性に優れることを示す。

【0107】(6)滞留安定性:上記メルトインデクサー中に30分滞留した前後のMI値を測定し、その比をMI保持率として滞留安定性の指標とした。

【0108】各サンプルの組成及び難燃性、機械特性、耐衝撃性、耐熱性、流動性、滞留安定性の測定結果を表1~4にまとめて示す。

【0109】

【表1】

	(A) 熱可塑性樹脂		(B) 芳香族ホスフェート		(C) P-H結合を有する燐化合物		(D) ラジカル発生剤		(E) フェノール系樹脂		難燃性		機械特性	耐衝撃性	耐熱性	流動性	滞留安定性
	重量部	重量部	重量部	重量部	種類	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	UL-94	1/16"	引張強度	7/16" 衝撃値	荷重たわみ温度	220℃, 5kg 荷重	220℃, 5kg 荷重
実施例 1	30	70	10		C-1	1					判定	燃焼時間	MPa	J/m	℃	g/10分	MI 保持率 (%)
実施例 2	30	70	10		C-2	3					V-2	90	45	187	88	9.4	99
実施例 3	30	70	5	5	C-1	1					V-2	58	46	185	84	10.5	99
実施例 4	30	70	5	5	C-1	1	0.5				V-2	33	46	186	84	11.1	99
実施例 5	30	70	5	5	C-1	1	0.5	2			V-2	24	44	168	82	12.9	98
比較例 1	30	70	10								HB	>150	45	186	88	7.3	80
比較例 2	30	70	15								HB	>150	40	152	80	8.2	79
比較例 3	30	70	5	5							HB	>150	46	185	84	9.8	78
比較例 4	30	70	5	5			0.5				V-2	58	46	185	84	10.5	79
比較例 5	30	70	5	5			0.5	2			V-2	51	44	154	82	11.2	76

実施例 1～5、比較例 1～5 の測定結果より、ABS 樹脂に芳香族ホスフェートを配合しただけでは難燃性は得られないのに対して、ABS 樹脂に芳香族ホスフェートとともに少量の P-H 結合を有する燐化合物を添加することにより、難燃性が向上するとともに、優れた流動

性、滞留安定性を示し、かつ機械特性、耐衝撃性、耐熱性が良好な樹脂組成物が得られることがわかる。

【0110】さらにラジカル発生剤および／またはフェノール樹脂を配合することにより、燃焼時間が短縮され、より優れた難燃性を付与することが可能になる。

【0111】

【表2】

	(A) α,βナフチン系樹脂		(B) 芳香族化合物	(C) P-H結合を有する燐化合物	(D) ジン加発生剤	(E) 7,11-ト系樹脂	難燃性		機械特性	耐衝撃性	耐熱性	流動性	滞留安定性
	<A-2>重量部	<A-3>重量部	<B-2>重量部	<C-1>重量部	<D-1>重量部	<E-1>重量部	UL-94判定	燃焼時間	引張強度	70°J/m	荷重たわみ温度	220℃, 5kg荷重	220℃, 5kg荷重
実施例 6	100		10	1			V-2	19	69	14	88	14.3	99
実施例 7	100		10	1	0.5		V-2	13	69	14	88	15.5	99
実施例 8	100		10	1	0.5	2	V-2	10	68	14	87	16.3	98
比較例 6	100		10				V-2	89	69	14	88	13.8	81
比較例 7	100		10		0.5	2	V-2	28	68	14	87	14.5	78
実施例 9		100	10	1			V-2	18	47	173	108	6.5	99
実施例 10		100	10	1	0.5	2	V-2	11	44	170	106	7.2	98
比較例 8		100	10				HB	>150	47	173	108	5.9	77
比較例 9		100	10		0.5	2	V-2	40	44	170	106	6.8	75

【0112】

【表3】



	(A) 熱可塑性樹脂		(B) 芳香族 化合物	(C) P-H 結合を 有する炭化合物	(D) ジンキ 発生剤	(E) フェノール 系樹脂	難燃性		機械特性	耐衝撃性	耐熱性	流動性	滞留安定性
	<A-4> 重量部	<A-5> 重量部	<B-1> 重量部	<C-1> 重量部	<D-1> 重量部	<E-1> 重量部	UL-94 判定	UL-94 1/16" 燃焼時間	引張強度 MPa	1/2" 衝撃値	荷重たわみ温度 ℃	220℃, 5kg 荷重 g/10分	220℃, 5kg 荷重 MI 保持率 (%)
実施例 11	100		10	1			V-2	49	48	12	80	10.3	99
実施例 12	100		10	1	0.5		V-2	43	48	12	80	11.5	99
実施例 13	100		10	1	0.5	2	V-2	40	48	10	78	12.3	98
比較例 10	100		10				HB	>150	49	12	80	9.8	82
比較例 11	100		10		0.5	2	V-2	48	48	10	78	10.5	80
実施例 14		100	10	1			V-2	38	55	65	99	3.5	99
実施例 15		100	10	1	0.5	2	V-2	21	54	62	97	4.2	98
比較例 12		100	10				HB	>150	55	66	99	2.9	72
比較例 13		100	10		0.5	2	V-2	44	54	62	97	3.3	70

【0113】

【表4】

	(A) 熱可塑性樹脂	(B) 芳香族エポキシ	(C) P-H結合を有する燐化合物	(D) ラジカル発生剤	(E) 7A/11系樹脂	可燃性	機械特性	耐衝撃性	耐熱性	流動性	残留安定性
	(A-6) 重量部	(A-7) 重量部	(C-1) 重量部	(D-1) 重量部	(E-1) 重量部	UL-94判定	引張強度 MPa	7/16 衝撃値 J/m	荷重たわみ温度 °C	250 °C, 1kg 荷重 g/10分	250 °C, 1kg 荷重 101 保持率 (%)
実施例 16	100	10	1			V-2	55	40	59	34.3	99
実施例 17	100	10	1	0.5		V-2	55	40	58	35.6	99
実施例 18	100	10	1	0.5	2	V-2	54	39	57	36.9	99
比較例 14	100	10				HB	55	40	59	33.1	83
比較例 15	100	10		0.5	2	V-2	54	39	57	34.5	81
実施例 19		100	1			V-1	79	49	68	37.5	99
実施例 20		100	1	0.5	2	V-1	77	47	67	41.2	98
比較例 16		100				V-2	79	49	68	36.9	80
比較例 17		100		0.5	2	V-1	77	47	67	40.8	79

実施例6～15、比較例6～13の測定結果より、AS樹脂、変性ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート/ABSアロイにおいても芳香族ホスフェートと少量のP-H結合を有する燐化合物を併用することにより、優れた難燃性、流動性および滞留安定性を示し、かつ機械特性、耐衝撃性、耐熱性が良好な樹脂組成物が得られることがわかる。

【0114】さらにラジカル発生剤および／またはフェノール樹脂を配合することにより、燃焼時間が短縮され、より優れた難燃性を付与することが可能になる。

【0115】また実施例16～20、比較例14～17の測定結果より、熱可塑性樹脂としてPBT、ナイロン6を用いた場合も同様に芳香族ホスフェートとともに少量のP-H結合を有する燐化合物を添加することにより、難燃性が向上するとともに、優れた流動性、滞留安定性を示し、かつ機械特性、耐衝撃性、耐熱性が良好な樹脂組成物が得られることがわかる。

【0116】さらにラジカル発生剤および／またはフェノール樹脂を配合することにより、燃焼時間が短縮され、より優れた難燃性を付与することが可能になる。

【0117】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、熱可塑性樹脂の機械的特性を損なうことなく、優れた難燃性、滞留安定性を示す。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C08L 77/00

識別記号

FI

C08L 77/00

(参考)